



#4

CERTIFICATE

The appendix to the present certificate is the following copy of the patent application submitted to the Chinese Patent Office

Filing date: 12.29.2000

Application No.: 00136874.5

Class of application: Invention

Title of invention: A support of the Catalyst for selective
hydrogenation, its preparation process and application

Applicant(s): 1. China Petroleum & Chemical Corporation
2. Beijing Research Institute of Chemical Industry,
China Petroleum & Chemical Corporation

Inventor(s): 1. Qianwen, ZHANG
2. Han, ZHANG

Jingchuan, WANG

Commissioner of China State
Intellectual Property Office



证

明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 12 29

申 请 号： 00 1 36874.5

申 请 类 别： 发明专利

发明创造名称： 选择加氢催化剂载体及其制备方法和用途

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司
北京化工研究院

发明人或设计人：张谦温；张菡；蔡彦宝



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王景川

2002 年 1 月 9 日

权 利 要 求 书

- 1、一种选择加氢催化剂载体，该载体包括氧化铝和氧化钛的化学复合物，其中氧化铝的重量百分比为 1~99%。
- 2、如权利要求 1 的催化剂载体，其中氧化铝的重量百分比为 10-90%。
- 3、如权利要求 2 的催化剂载体，其中氧化铝的重量百分比为 20-80%。
- 4、如权利要求 3 的催化剂载体，其中氧化铝的重量百分比为 40-60%。
- 5、如权利要求 1 的催化剂载体，该载体具有如下物性：堆比重 0.7~0.9g/ml，孔容 0.3-0.6ml/g，比表面积为 10~60 m²/g，平均孔径 40~100nm。
- 6、如权利要求 5 的催化剂载体，其中载体孔径分布在 50nm 和 1000nm 处出现双峰。
- 7、如权利要求 1-6 之一的催化剂载体的制备方法，包括如下步骤：在搅拌条件下将 MAIO₂ 和 TiCl₄ 溶液混合，然后用碱溶液中和，生成铝钛氢氧化物共沉淀，过滤，干燥，然后经过焙烧形成所需载体，其中 M 为 Na、K 或 Li。
- 8、如权利要求 7 的制备方法，其中 M 为 Na。
- 9、如权利要求 8 的制备方法，其中 NaAlO₂ 和 TiCl₄ 溶液在 20-80℃ 条件混合，然后用 NaOH 溶液中和至中性，生成铝钛氢氧化物共沉淀，搅拌 10-30 小时使得铝钛氢氧化物生成均匀的晶相粒子，过滤生成物并用去离子蒸馏水洗去 Na⁺ 和 Cl⁻ 离子，然后将得到的混合氢氧化物在 100-150℃ 干燥，粉碎后捏合成型，然后在 800-1100℃ 焙烧得到氧化铝和氧化钛复合载体。
- 10、如权利要求 1-6 之一的催化剂载体在制备选择加氢催化剂中的应用。

选择加氢催化剂载体及其制备方法和用途

本发明涉及石油化工催化剂载体及其制备方法和用途。本发明尤其涉及炔烃和二烯烃选择加氢用高活性、高选择性催化剂载体及其制备方法和用途。

众所周知，在富乙烯的馏分中含有 0.3—3% 的乙炔，这种乙炔杂质是聚乙烯催化剂的毒物，影响乙烯聚合反应正常进行。为了避免出现上述催化剂中毒现象发生，通常采用催化选择加氢的方法使富乙烯的馏分中的乙炔转化为乙烯。但是在选择加氢除乙炔反应中，吸附在催化剂表面上的乙炔很容易通过加氢二聚反应生成 1, 3—丁二烯等不饱和 C_4 烃，而这些 1, 3—丁二烯等不饱和 C_4 烃会再与乙炔或乙烯或其他不饱和烃继续反应，生成 $C_6—C_{24}$ 的高聚物，这种 $C_6—C_{24}$ 的高聚物俗称绿油，在反应过程中它难免会粘附在炔烃选择加氢催化剂上。绿油粘附在炔烃选择加氢催化剂上会导致催化剂的加氢活性和选择性逐渐下降，缩短使用周期，致使催化剂频繁再生，影响催化剂的使用寿命，从而导致生产成本的提高。

炔烃和二烯烃选择加氢催化剂为贵金属如钯负载在多孔的无机材料载体上 (US4762956)，为了增加催化剂的选择性，减少加氢时齐聚反应生成绿油使得催化剂失活，催化剂中添加助催化组份 IB 组 (Pd-Au US4490481, Pd-Ag US4404124,)，碱金属或碱土金属 (US5488024) 等等，载体有氧化铝、氧化硅 (US5856262)、蜂窝堇青石 (CN1176291) 等等。

传统的加氢催化剂载体一般孔径较小而比表面积较大使得催化剂具有足够的活性。一般通过控制加入的氢气量控制加氢反应的深度，通过加入微量的 CO 调节乙炔选择性，CO 超过一定的浓度引起催化剂中毒，氢气加入过量不仅会引起单烯烃加氢，而且会使得催化剂床层温升过大引起床层飞温。

因此，现有技术的催化剂载体不适于对氢气和 CO 含量较高的馏分进行加氢。尤其是采用“前加氢脱炔”（即先脱除炔烃，然后分离甲烷和氢气）技术时，由于加氢反应物料中有高浓度的氢气（大约 10~20mol%）和 CO（500~5000ppm(mol)），对加氢催化剂的活性和选择性的要求更高。事实上，完善前加氢脱除乙炔的分离流程的关键就在于提高选择加氢催化剂的选择性和活性，降低催化剂对氢气和 CO 浓度的敏感程度，而提高选择加氢催化剂的选

择性和活性的关键又在于改善载体的孔结构。

但是，常规的催化剂载体中，小孔(<20nm)和微孔(20-50nm)多，当把活性组分，例如金属钯，负载在载体表面制得的催化剂用来对炔烃和二烯烃进行加氢时，氯油生成量大，加氢选择性差。

针对上述问题，通常用(US4762956, 1988)提高载体焙烧温度的方法得到具有大孔的载体，催化剂载体表面酸性低，但是这样载体制备的负载钯催化剂金属钯的分散度低，催化剂加氢活性低。

因此，需要寻找一种能够使制得的催化剂加氢活性高、选择性好的大孔催化剂。

所以，本发明的一个目的是提供一种能够制备加氢活性高、选择性好的选择加氢催化剂的载体。该载体特别适用于制备炔烃前加氢催化剂。

本发明的另一个目的是提供一种制备本发明催化剂载体的方法。采用本发明方法，通过化学方法制备氧化铝和氧化钛复合载体，然后在较低的焙烧温度下对载体进行处理可以得到大孔径的载体。

本发明的再一个目的是将本发明催化剂载体用于制备炔烃和二烯烃选择加氢催化剂。按照常规方法将活性组分负载于大孔径载体上就可以制得大孔径催化剂。

为了达到上述目的，本发明人进行了深入细致的研究。结果，出人意料地发现，通过化学方法把氧化铝和氧化钛两种载体进行复合，在较低的温度下对载体进行灼烧就可以得到大孔载体，然后将活性组分负载于大孔径载体上就可以制得大孔径催化剂。采用该方法制得的催化剂，加氢活性和选择性都较现有技术催化剂有显著的提高，同时本发明催化剂具有较宽的应用范围，反应物料中 H_2 含量为 1%~30%mol，CO 含量 0~5000ppm，可以适应于前加氢和后加氢两种工艺流程。

除非特别指明，本文所说的大孔催化剂载体是指载体的 85% 以上孔的孔径为 100 埃~20000 埃。优选 200~10000 埃。

本发明催化剂载体包括氧化铝和氧化钛的化学复合物，其中氧化铝的重量百分比为 1-99wt%。优选 10-90%，特别优选 20-80%，最优选 40-60%。

该载体具有如下物性：堆比重 0.7~0.9g/ml，孔容 0.3-0.6ml/g，比表面积为 10~60 m^2/g ，平均孔径 40~100nm。其中载体孔径分布在 50nm 和 1000nm 处出现双峰。

本发明催化剂载体的制备方法，包括如下步骤：在搅拌条件下将 MAIO_2 和 TiCl_4 溶液混合，然后用碱溶液中中和，生成铝钛氢氧化物共沉淀，过滤，干燥，然后经过焙烧形成所需载体，其中 M 为 Na、K 或 Li，优选 Na。

在本发明的一个优选实施方案中，本发明载体通过以下方法制备：将 NaAlO_2 和 TiCl_4 溶液在 $20-80^\circ\text{C}$ 条件混合，然后用 NaOH 溶液中和至中性，生成铝钛氢氧化物共沉淀，搅拌 10-30 小时使得铝钛氢氧化物生成均匀的晶相粒子，过滤生成物并用去离子蒸馏水洗去 Na^+ 和 Cl^- 离子，然后将得到的混合氢氧化物在 $100-150^\circ\text{C}$ 干燥，粉碎后捏合成型，然后在 $800-1100^\circ\text{C}$ 焙烧得到氧化铝和氧化钛复合载体。

在本发明的另一个具体实施方案中，可以采用如下方法制备载体： NaAlO_2 和 TiCl_4 溶液在 $20-80^\circ\text{C}$ 条件混合 (Al 和 Ti 的当量比为 $(10-0.5):1$)，然后用 NaOH 溶液中和，铝钛氢氧化物共沉淀，搅拌 10-30 小时使得铝钛氢氧化物生成均匀的晶相粒子，生成物过滤并用去离子蒸馏水洗去 Na^+ 和 Cl^- 离子，然后将得到的混合氢氧化物 $100-150^\circ\text{C}$ 干燥，粉碎成 120~180 目细粉末，捏合后用双螺杆挤条机将氢氧化物制成 $\Phi 3-\Phi 6\text{mm}$ 的长条， $100-150^\circ\text{C}$ 干燥后在马福炉中 $500-1100^\circ\text{C}$ ，特别是在 $800-1000^\circ\text{C}$ 空气的条件下，焙烧 0.5~10 小时特别是 1~3 小时，得到氧化铝和氧化钛混合载体，堆比重 $0.7-0.9\text{g/ml}$ ，孔容 $0.3-0.6\text{ml/g}$ ，比表面积为 $10-50\text{m}^2/\text{g}$ (BET 氮气法)， $20-60\text{m}^2/\text{g}$ 压汞法，载体孔径会在大约 50nm 和 1000nm 处出现双峰分布，最可几孔径 200-1000nm，平均孔径 $40-100\text{nm}$ (4V/A)，堆比重 $0.7-0.9\text{g/ml}$ 。

本发明的催化剂载体可以用于制备选择加氢催化剂，制得的催化剂可以包括如下组分：

氧化铝和氧化钛复合载体，其中氧化铝和氧化钛的重量比为 $(0.5-10):1$ ；重量百分比含量为 $0.002-1.0\%$ 的主活性组份钯，优选含量范围为 $0.005-0.5\%$ ，最优的范围为 $0.01-0.05\%$ 。

由本发明载体制得的催化剂还可以含有一种或多种 IB 族金属原子，钯与 IB 族金属原子比范围为 1~20，优选 1~10，最优选 1.5~5。

在本发明的一个优选实施方案中，由本发明载体制得的催化剂还可以含有一种或多种选自 IA、IIA 族的碱金属或碱土金属。

可以通过如下步骤由本发明载体制备选择加氢催化剂：

催化剂活性组分负载

催化剂活性组份可以采用常规方法负载在采用前述方法制备大孔催化剂载体上。本发明优选的负载方法是采用水溶性的无机盐溶液经过喷洒或浸渍的方法将含有催化剂活性组份的溶液吸入载体孔内，经过 80~150℃干燥将水分蒸发，催化剂活性组份负载在载体表面。

催化剂分解

负载后的催化剂在 300~800℃，最好在 400~500℃，和空气气氛下分解 2~10 小时，催化剂活性组份以氧化物的形式存在于载体表面，催化剂在氢气气氛中被还原。优选地，不同的活性组分之间形成合金形式。

尽管不愿受到任何理论的束缚，但是本发明人认为：由于本发明的催化剂载体具有大孔结构，表面酸性低，当把活性组分，例如金属钯，负载在载体表面制得的催化剂用来对炔烃和二烯烃进行加氢时，绿油生成量少，加氢选择性好。另一方面，出人意料地发现，由本发明载体制得的催化剂不仅选择性好，选择性可达 90% 以上，而且具有很高的活性，在反应空速 12000~15000H⁻¹ 的条件下可以使得乙炔脱除至小于 1ppm，可能是由于氧化铝氧化钛复合载体所致。另外，由本发明载体制得的催化剂能够抗硫和砷中毒，使用周期长 0.5~1.0 倍、寿命长增加一倍以上。

下面的实施例是对本发明的进一步详细描述，但本发明不受这些实施例的限制。

实施例 1

在搅拌下，NaAlO₂ 溶液（116 克溶于 450 毫升水）和 200 毫升 TiCl₄ 溶液（250 克 TiO₂/升）在 40℃ 条件混合，然后用 NaOH 溶液中和，铝钛氢氧化物共沉淀，搅拌 24 小时使得铝钛氢氧化物生成均匀的细小粒子，生成物过滤并用去离子蒸馏水洗去 Na⁺ 和 Cl⁻ 离子，然后将得到的混合氢氧化物 120℃ 干燥，粉碎成 120~180 目细粉末，捏合后用双螺杆挤条机将氢氧化物制成 Φ3mm 的长条，120℃ 干燥后在马福炉中 900℃ 焙烧 2 小时，得到氧化铝和氧化钛复合载体（Al₂O₃/TiO₂=1:1），堆比重 0.8g/ml，孔容 0.4ml/g，比表面积为 22.1 m²/g（BET 氮气法），36.6m²/g（压汞法），载体在 50nm 和 1000nm 处具有双峰分布，最可几平均孔径 240nm，平均孔径 58nm，堆比重 0.80g/ml。

实施例 2

20g 载体放入 100ml 烧杯, 加入 0.85ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液和 1ml 含有 10mg/mlAg 的硝酸银溶液, 加入 3.3ml 水, 充分混合后, 浸渍载体, 120℃干燥 8 小时, 450℃空气气氛下分解制成催化剂 A。0.8ml 催化剂 A 装填直径 5mm, 高度 40mm 的等温反应器, 原料组成如表 1, 反应原料 1.6MPa, 反应空速 10000H⁻¹, 对催化剂 A 进行不同温度下催化剂选择加氢考核, 反应结果如表 2~4。

表 1 实验原料气的组成

组 分	H ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	MAPD	CO
含量 (mol%)	26.05	9.19	46.53	0.50	0.69	16.30	0.60	0.14

表 2 催化剂 A 试验结果

温度(℃)	出口乙炔(ppm)	乙炔加氢选择性(%)	MAPD 转化率(%)
60	2210	92	2
70	330	90	14
80	4.4	70	50
85	1.2	50	60
90	<1	20	71

试验结果表明, 在前加氢反应条件下, 大孔载体氧化铝-氧化钛制备的负载钯银双金属催化剂具有较高的乙炔加氢选择性,

对比例 1:

采用偏铝酸钠和硝酸制备拟薄水铝石氢氧化铝干胶, 经过成型制成直径 1~2mm 小球, 在马福炉中以 200℃/小时的速度程序升温 1100℃, 保温 4 小时, 得到所需载体, 孔容 0.5ml/g, 堆密度 0.85g/ml, 比表面积 27.7m²/g(BET 氮气法), 13.2m²/g(压汞法), 最可几平均孔径 150nm, 平均孔径 124nm。20g 载体放

入 100ml 烧杯, 加入 0.85ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液加入 0.85ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液和 1ml 含有 10mg/mlAg 的硝酸银溶液, 再加入 8.2ml 水, 充分混合后, 浸渍载体, 120℃干燥 8 小时, 450℃空气气氛下分解得到催化剂 B。0.8ml 催化剂 B 装填直径 5mm, 高度 40mm 的等温反应器, 原料组成如表 7, 反应原料 1.6MPa, 反应空速 10000H⁻¹ 选择加氢反应的结果如表 8。

表 7 实验原料气的组成

组 分	H ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	MAPD	C ₄
含量 (mol%)	43.38	0.16	6.36	30.78	0.42	0.76	17.69	0.45	0.01

表 8 催化剂 B 加氢反应结果

温度(℃)	出口乙炔 (ppm)	乙炔加氢选择性 (%)	MAPD 转化率 (%)
55	3600	90.0	5.1
65	2700	87.1	6.3
75	900	60.7	19.0
85	6.7	40.4	30.2
90	<1	10.9	40.6